

Brevet N° **83355**
 du **11 mai 1981**
 Titre délivré : **20 JAN 1982**

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre
 de l'Économie et des Classes Moyennes
 Service de la Propriété Intellectuelle
 LUXEMBOURG

Alber

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite: PPG INDUSTRIES, INC., One Gateway Center, Pittsburgh, Pennsylvania 15222, USA (1)
 représentée par Monsieur A. Zewen, ing.-conseil en propriété industrielle, (2)
 agissant en qualité de mandataire
 dépose(nt) ce onze mai 1980 quatre-vingt-et-un (3)
 à 15⁰⁰ heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :
 1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :
 "Ethers diphényliques à activité herbicide" (4)

2. la délégation de pouvoir, datée de Pittsburgh, Pennsylvania le 12 septembre 1980
 3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;
 4. / planches de dessin, en deux exemplaires;
 5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,
 le 11 mai 1981
 déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :
 M. William Strayer GROVE (5)
 560 Summit Street, Doylestown, Ohio 44230
 USA

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
 (6) brevet déposée(s) en (7) E.U.A.
 le 14 mai 1980 sous le No 149 606 au nom de William Strayer GROVE, (8)
 dont la demanderesse est l'avant droit.
~~au nom de~~ (9)
 élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
4, place Winston-Churchill, Luxembourg (10)
 sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les
 annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à 6 mois. (11)
 Le mandataire

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

11 mai 1981

à 15⁰⁰ heures



Pr. le Ministre
 de l'Économie et des Classes Moyennes,
 p. d.

A 68067

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il a lieu «représenté par ...» agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7) pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois

B. 73 999

Ajournement à 6 mois

LU 1746

M E M O I R E D E S C R I P T I F

déposé à l'appui d'une demande de

B R E V E T D ' I N V E N T I O N

au nom de la société dite:

PPG INDUSTRIES, INC.

pour:

"Ethers diphényliques à activité herbicide"

C.I. Priorité de la demande de brevet

américain No 149 606 déposée le 14 mai

1980 au nom de William Strayer GROVE,

dont la demanderesse est l'ayant droit.

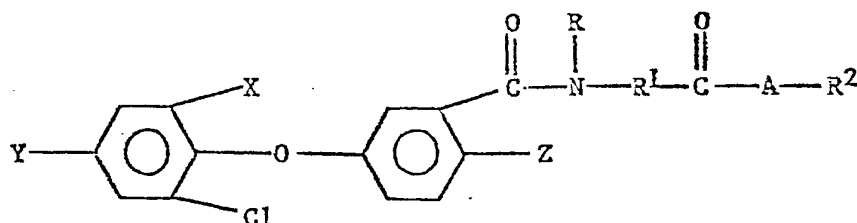


B. 73.999

DP - AM

La présente invention concerne des éthers diphényliques substitués possédant une activité herbicide, leur préparation et la lutte contre les mauvaises herbes à l'aide de ces composés.

La présente invention a plus particulièrement pour objet des éthers diphényliques substitués représentés par la formule de structure générale suivante:



dans laquelle:

A représente un atome d'oxygène ou de soufre,

X représente un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène,

Y représente un atome d'halogène ou le radical trifluorométhyle,

Z représente un atome d'halogène, le radical nitro ou cyano,

R représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone,

R^1 représente un radical alkylidène ou alkyldène monosubstitué contenant de 1 à 3 atomes de carbone, où le substituant est un groupe alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone, et

R^2 représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou alcoxy contenant de 1 à 10 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle contenant de 3 à 8 atomes de carbone ou une espèce ionique agronomiquement acceptable.

A titre d'exemples des atomes d'halogène que représentent X, Y et Z dans la formule susmentionnée, on peut citer le brome, le chlore ou le fluor, de préférence le brome ou le chlore. Certains groupes alkyle que R et R^2 représentent sont, par exemple, les radicaux qui suivent : méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, iso-butyle, t-butyle, n-amyle, hexyle, heptyle, octyle, iso-octyle, nonyle, décyle et analogues. A titre d'exemples de radicaux alkylidène représentés par R^1 , on peut citer les radicaux méthylidène, éthylidène et propylidène. Comme groupes alcoxy et cycloalkyle appropriés représentés par R^2 , on peut faire mention des radicaux méthoxy, éthoxy, butoxy, octoxy, cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle et analogues. A titre d'exemples d'espèces ioniques agronomiquement acceptables, représentées par R^2 , on peut citer les métaux alcalins, tels que le sodium, le potassium ou le lithium, les métaux alcalino-terreux, tels que le baryum ou le calcium, l'ammonium et les dérivés d'alkyl-ammonium et d'alcanol-ammonium comportant 1 à 4 atomes de carbone.



Conformément à la présente invention, les composés de la formule générale précitée sont supposés exercer une activité herbicide. A titre d'exemples spécifiques de composés qui répondent à la formule précitée et qui constituent les composés préférés de l'invention, on peut citer les substances qui suivent : N-[5-(2', 4'-dichlorophénoxy)-2-nitrobenzoyl] glycinate d'éthyle ; N-[5-(2', 4'-dichlorophénoxy)-2-nitrobenzoyl] glycinate d'isopropyle ; N-sec-butyl-N-[5-(2', 4'-dichlorophénoxy)-2-nitrobenzoyl] glycinate d'éthyle ; N-[5-(2', 4'-dichlorophénoxy)-2-nitrobenzoyl] glycine ; N-[2', 4'-dichlorophénoxy)-2-nitrobenzoyl] alaninate d'éthyle ; N-[5-(2', 4'-dichlorophénoxy)-2-nitrobenzoyl] glycinate de méthyle ; N-[2'-chloro-4'-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoyl] glycinate d'éthyle ; N-[5-(2', 4'-dichlorophénoxy)-2-nitrobenzoyl] glycinate de sec-butyle ; N-[5-(2', 4'-dichlorophénoxy)-2-nitrobenzoyl] glycinate de propyle ; N-[5-(2', 4'-dichlorophénoxy)-2-nitrobenzoyl]-glycinate de n-amyle ; N-[5-(2', 4'-dichlorophénoxy)-2-nitrobenzoyl-3-aminopropionate d'éthyle ; N-[5-(2', 4'-dichlorophénoxy)-2-nitrobenzoyl] glycinate d'isopropyle ; N-[5-(2'-chloro-4'-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoyl] glycine ; N-[5-(2'-chloro-4'-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoyl] glycinate d'isopropyle ; N-[5-(2'-chloro-4'-trifluorométhyl)-2-nitrobenzoyl] glycinate de méthyle ; N-[5-(2'-chloro-4'-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoyl] glycinate de sec-butyle ; N-[2'-chloro-4'-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoyl] alaninate d'éthyle ; N-[5-(2'-chloro-4'-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoyl-3-aminopropionate

d'éthyle.

Parmi ces composés, ceux qui possèdent un groupe trifluorométhyle en position Y de la formule générale se sont révélés être tout particulièrement efficaces.

Il faut bien évidemment aussi comprendre que la portée de l'invention s'étend aux stéréo-isomères et aux isomères optiques des composés représentés par la formule générale précitée.

On peut procéder de manière typique à la synthèse des composés conformes à l'invention, par exemple en faisant réagir un halogénure de benzoyle substitué de manière convenable sur au moins la quantité stoechiométrique d'un aminoester substitué de la façon appropriée, par mise en oeuvre de techniques bien connues des spécialistes. Les halogénures de benzoyle substitués et les amino esters substitués peuvent être obtenus à partir de sources commerciales ou bien on peut les préparer par mise en oeuvre de techniques connues. De manière plus particulière, on ajoute au moins une quantité stoechiométrique d'halogénure de benzoyle substitué, sous agitation, à l'aminoester substitué, de préférence en présence d'un accepteur d'acide, tel que, par exemple, la triéthylamine, la pyridine, la N,N-diméthylaniline, et analogues. Etant donné que la réaction est exothermique, on ajoute l'halogénure de benzoyle substitué par fractions croissantes, de façon que la température du mélange réactionnel ne s'élève pas appréciablement au-dessus d'environ 35°C. Si on le souhaite, on peut dissoudre chacun des réactifs, à savoir l'halogénure de benzoyle substitué et l'aminoester substitué ou ces deux réactifs à la fois dans un solvant inerte, tel que,

par exemple, le benzène, le chlorure de méthylène, le chloroforme, l'acétate d'éthyle, le tétrahydrofuranne et analogues. A la fin de l'addition de l'halogénure de benzoyle substitué, on porte le mélange réactionnel au reflux et on le maintient à la température du reflux jusqu'à ce que la réaction atteigne le degré d'achèvement souhaité. On refroidit ensuite le mélange réactionnel jusqu'à la température ambiante et on le lave consécutivement avec un acide minéral dilué, avec un produit caustique dilué et de l'eau et on laisse les phases se séparer. On récupère l'éther diphénylique substitué de la phase organique par n'importe quelle technique convenable telle que, par exemple, l'évaporation, la cristallisation, le séchage sous vide et analogues. Si on le souhaite, on peut davantage purifier l'éther diphénylique substitué produit, par exemple par recristallisation.

Les exemples I à IX qui suivent illustrent la synthèse de certains éthers diphényliques substitués spécifiques conformes à la présente invention.

EXEMPLE I

N-[5-(2', 4'- dichlorophénoxy)-2-nitrobenzoyl]glycinate d'éthyle

Dans un ballon d'une contenance de 100 millilitres, équipé d'un entonnoir d'addition, d'un condenseur à reflux et d'une barre d'agitation magnétique, on a introduit une solution de 1,03 g (0,01 mole) d'ester éthylique de glycine et de 1,0 g (0,01 mole) de triéthylamine dans 25 millilitres de benzène. On a agité la

solution à la température ambiante et on y a introduit, goutte à goutte, 3,450 g (0,01 mole) de chlorure de 5-(2', 4'- dichlorophénoxy)-2- nitrobenzoyle dans 25 millilitres de benzène et on a constaté un dégagement de chaleur exothermique. Après l'achèvement de l'addition, on a agité le mélange à la température ambiante pendant deux heures et on l'a ensuite porté au reflux et maintenu pendant deux heures à la température de reflux, puis on l'a refroidi jusqu'à la température ambiante. On a transféré le mélange dans un entonnoir séparateur et on l'a lavé séparément avec 30 millilitres d'acide chlorhydrique 1 normal , 30 millilitres d'eau, 30 millilitres d'hydroxyde de sodium 1 normal et 30 millilitres d'eau respectivement. On a séché la couche organique sur du sulfate de magnésium et on l'a concentrée sur un évaporateur rotatif à 55°C de façon à obtenir un solide de teinte rouille contenant le N-[5-(2', 4'-dichlorophénoxy)-2-nitrobenzoyl] glycinate d'éthyle. On a recristallisé le solide dans la quantité minimale d'un mélange de benzène et de ligroïne (30:70 vol/vol) de façon à obtenir un solide cristallin constitué de N-[5-(2', 4'- dichlorophénoxy)-2-nitrobenzoyl] glycinate d'éthyle (rendement de 72 %), possédant un point de fusion de 110-112°C et un spectre de masse montrant un poids moléculaire de 412 avec des fragments à 412, 310 et 236 .

EXEMPLE II

N-[5-(2', 4'-dichlorophénoxy)-2-nitrobenzoyl] glycinate de méthyle

Dans un ballon à trois tubulures, d'une contenance de 100 millilitres, équipé d'un condenseur à reflux,

d'un entonnoir d'addition et d'une barre d'agitation magnétique, on a introduit une solution de 0,89 g (0,01 mole) d'ester méthylique de glycine et 1,0 g (0,01 mole) de triéthylamine dans 30 millilitres de tétrahydrofuranne. Tout en agitant la solution à la température ambiante, on y a ajouté 3,45 g (0,01 mole) de chlorure de 5-(2', 4'-dichlorophénoxy)-2-nitrobenzoyl dans 20 millilitres de tétrahydrofuranne, l'addition se faisant goutte à goutte. On a observé le dégagement de chaleur exothermique. Après l'achèvement de l'addition, on l'a porté au reflux sous agitation pendant 2,5 heures, on l'a refroidi jusqu'à la température ambiante et on l'a ensuite transféré dans un entonnoir séparateur. On l'a alors dilué avec 50 millilitres d'acétate d'éthyle et on l'a lavé séparément avec 30 millilitres d'acide chlorhydrique 1 normal, 30 millilitres d'hydroxyde de sodium 1 normal et 30 millilitres d'eau, respectivement. On a séparé la couche organique, on l'a séchée sur du sulfate de magnésium et on l'a ensuite concentrée sur un évaporateur rotatif à 55°C de manière à obtenir un sirop jaune qui cristallisa par repos. On a ensuite recristallisé la matière jaune cristallisée dans une solution de benzène et de ligroïne (30:70 vol/vol), de façon à obtenir un solide duveteux de teinte havane constitué de N-[5-(2', 4'-dichlorophénoxy)-2-nitrobenzoyl] glycinate de méthyle qui possédait un point de fusion de 133-135°C, avec un spectre de masse montrant un poids moléculaire de 398. On a obtenu 2,5 g de matière correspondant à un rendement de 63 pourcent.

1

EXEMPLE III

N-[5-(2', 4'-dichlorophénoxy)-2-nitrobenzoyl]glycinate
de sec-butyle

On a introduit 2,06 g (0,005 mole) de N-[5-(2', 4'-dichlorophénoxy)-2-nitrobenzoyl]glycinate d'éthyle (préparé de la manière décrite à l'exemple I) dans un ballon d'une contenance de 100 millilitres, équipé d'un condenseur à reflux et d'une barre d'agitation magnétique, et on y a ensuite introduit 0,4 g (0,01 mole) d'hydroxyde de sodium dans 20 millilitres d'eau. On a agité la suspension et on l'a chauffée au reflux jusqu'à ce que la totalité du solide fût dissoute (environ 50 minutes) et on l'a ensuite chauffée au reflux pendant 10 minutes supplémentaires. On a refroidi la solution et on y a ensuite ajouté 20 millilitres d'acide chlorhydrique à 10 pourcent. Il se forma un solide collant. On a dilué la masse avec 50 millilitres d'eau et on l'a extraite à deux reprises avec 50 millilitres d'acétate d'éthyle. On a réuni les extraits, on les a lavés à l'eau et on les a ensuite séchés sur du sulfate de magnésium. On a chassé le solvant à l'aide d'un évaporateur rotatif à 55°C et on a obtenu un sirop brun clair de N-[5-(2', 4'-dichlorophénoxy)-2-nitrobenzoyl]glycine qui possédait un spectre de masse montrant un poids moléculaire de 384, avec des fragments de 384 et de 310.

On a introduit une solution de 3,84 g de N-[5-(2', 4'-dichlorophénoxy)-2-nitrobenzoyl]glycine (préparée de la manière indiquée ci-dessus) et de 0,35 g d'acide phénolsulfonique dans 50 millilitres de sec-butanol dans

un ballon d'une contenance de 100 millilitres que l'on a attaché à un collecteur de Dean-Stark et équipé d'une barre d'agitation magnétique. On a agité la solution et on l'a chauffée au reflux tout en éliminant l'eau par voie azéotropique. Après environ 26 heures de reflux, on a refroidi la solution et on a chassé le sec-butanol à l'aide d'un évaporateur rotatif à 55°C. On a dissous le résidu dans 50 millilitres de chlorure de méthylène et on a lavé la solution à deux reprises avec 30 millilitres d'hydroxyde de sodium 1 normal et une fois avec 30 millilitres d'eau. On a ensuite séché la couche organique sur du sulfate de magnésium et on l'a concentrée sur un évaporateur rotatif à 55°C. Il se forma une huile rouge clair qui cristallisa par repos de manière à engendrer un produit brut constitué de N-[5-(2', 4'-dichlorophénoxy)-2-nitrobenzoyl]glycinate de sec-butyle. On a recristallisé le produit brut dans la quantité minimale d'un mélange de solvant chaud d'acétate d'éthyle et de ligroïne (25:75 vol/vol), de manière à former un solide blanc constitué de N-[5-(2', 4'-dichlorophénoxy)-2-nitrobenzoyl]glycinate de sec-butyle avec un poids moléculaire de 440, comme déterminé par spectrographie de masse avec des fragments à 440, 367 et 310.

EXEMPLE IV

N-[5-(2', 4'-dichlorophénoxy)-2-nitrobenzoyl]glycinate d'isopropyle

On a introduit une solution de 3,84 g de N-[5-(2', 4'-dichlorophénoxy)-2-nitrobenzoyl]glycine (préparée de la manière décrite à l'exemple III) et de 0,35 g d'acide phénolsulfonique dans 50 millilitres d'isopropanol

dans un ballon d'une contenance de 100 millilitres, équipé d'un collecteur de Dean-Stark, d'un condenseur à reflux et d'une barre d'agitation magnétique. On a amené la solution au reflux et on a éliminé l'eau par voie azéotropique. Après environ 26 heures de chauffage au reflux, on a refroidi la solution et on a éliminé le sec-butanol à l'aide d'un évaporateur rotatif à 55°C, de manière à laisser subsister un solide visqueux. On a dissous ce solide dans 50 millilitres d'acétate d'éthyle et on a lavé la solution avec 30 millilitres d'hydroxyde de sodium 1 normal et ensuite avec 30 millilitres d'eau. On a alors séché la couche organique sur du sulfate de magnésium et on l'a concentrée à l'évaporateur rotatif à 55°C, de façon à obtenir un solide de teinte blanchâtre. On a recristallisé le solide dans une quantité minimale d'un mélange de solvants constitué d'acétate d'éthyle et de ligroïne (25:75 vol/vol), de façon à recueillir une poudre blanche (3,1 g, rendement de 73 %) constituée de N-[5-(2', 4'-dichlorophénoxy)-2-nitrobenzoyl]glycinate d'isopropyle d'un poids moléculaire de 426, tel que déterminé par spectrographie de masse avec des fragments à 426, 367 et 310 et un point de fusion de 99 -100°C.

EXEMPLE V

N-[5-(2'-chloro-4'-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoyl]glycinate d'éthyle

On a répété le mode opératoire décrit à l'exemple I, sauf que l'on a utilisé une quantité équivalente de chlorure de 5-(2'-chloro-4'-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoyle au lieu de chlorure de 5-(2',4'-dichlorophénoxy)-2-nitrobenzoyle, de façon à obtenir le N-[5-(2'-chloro-

4'-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoyl_]glycinate
d'éthyle.

EXEMPLE VI

N-[5-(2'-chloro-4'-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoyl_]alaninate d'éthyle

Dans un ballon à trois cols, d'une contenance de 100 millilitres, équipé d'un entonnoir d'addition, d'un condenseur à reflux et d'une barre d'agitation magnétique, on a introduit 1,4 g (0,012 mole) d'ester éthylique de l'alanine et 1,1 g (0,01 mole) de triéthylamine dans 30 millilitres de benzène. A la solution agitée et à la température ambiante (approximativement 20°C), on a ajouté, goutte à goutte, 3,79 g (0,01 mole) de chlorure de 5-(2'-chloro-4'-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoyle dans 20 millilitres de benzène. La réaction se révéla être exothermique. Après achèvement de l'addition, on a porté le mélange au reflux pendant 6 heures, on l'a refroidi et on l'a ensuite transféré dans un entonnoir séparateur. On l'a ensuite lavé séparément avec chaque fois 30 millilitres d'acide chlorhydrique 1 normal, d'eau, d'hydroxyde de sodium 1 normal et d'eau, respectivement. On a alors séché la phase organique sur du sulfate de magnésium anhydre et on l'a concentrée à l'évaporateur rotatif à 55°C, de manière à laisser subsister 3,8 g d'une huile de teinte jaune clair, constituée de N-[5-(2'-chloro-4'-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoyl_]alaninate d'éthyle, possédant un spectre de

RMN (acétone, d₆) 7,1-8,3δ (multiplet, 7H);
4,55δ (quartet, 1H); 4,15 (quartet 2H)
1,25δ (multiplet, 6H).

L'huile jaune cristallisa par repos, et les cristaux possédaient un point de fusion de 98-100°C.

EXEMPLE VII

N-[2'-chloro-4'-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoyl]-7-3-aminopropionate d'éthyle

Dans un ballon à 3 cols, d'une contenance de 100 millilitres, équipé d'un entonnoir d'addition, d'un condenseur à reflux et d'une barre d'agitation magnétique, on a introduit 1,4 g (0,012 mole) d'ester éthylique de β -alanine et 1,1 g (0,01 mole) de triéthylamine dans 30 millilitres de benzène. A la solution agitée, à la température ambiante (approximativement 20°C), on a ajouté, goutte à goutte, 3,79 g (0,01 mole) de chlorure de 2'-chloro-4'-trifluorométhylphénoxy-2-nitrobenzoyle dans 20 millilitres de benzène. La réaction se révéla être exothermique. Après l'achèvement de l'addition, on a chauffé le mélange au reflux pendant 6 heures, on l'a refroidi et on l'a ensuite transféré dans un entonnoir séparateur. On l'a alors lavé séparément avec 30 millilitres d'acide chlorhydrique 1 normal, 30 millilitres d'eau, 30 millilitres d'hydroxyde de sodium 1 normal et 30 millilitres d'eau respectivement. On a alors séché la phase organique sur du sulfate de magnésium anhydre et on l'a ensuite concentrée sur un évaporateur rotatif à 55°C, de manière à laisser subsister 3,7 g d'une huile jaune limpide constituée de N-[5-(2'-chloro-4'-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoyl]-7-3-aminopropionate d'éthyle possédant un spectre de

RMN (acétone, d_6) 7,1-8,2 δ (multiplet, 7H);
4,0 δ (quartet, 2H); 4,56 (quartet, 2H);
3,62 δ (triplet, 2H); 1,28 δ (triplet, 3H).

EXEMPLE VIII

N-[5-(2'-chloro-4'-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoyl] glycinate de sec-butyle

On a hydrolysé le glycinate préparé à l'exemple V et on l'a estérifié par mise en oeuvre du procédé décrit à l'exemple III, de façon à obtenir le N-[5-(2'-chloro-4'-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoyl] glycinate de sec-butyle.

EXEMPLE IX

N-[5(2'-chloro-4'-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoyl] glycinate d'isopropyle

On a hydrolysé le glycinate préparé à l'exemple V et on l'a estérifié avec de l'alcool isopropylique par mise en oeuvre du mode opératoire décrit à l'exemple III, de façon à obtenir le N-[5-(2'-chloro-4'-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoyl] glycinate d'isopropyle.

Bien que le mode de synthèse des composés conformes à l'invention ait été illustré avec un certain détail dans les exemples I à IX ci-dessus, il faut bien comprendre que n'importe quel composé conforme à la présente invention peut être préparé par les spécialistes de la technique simplement en faisant varier les matières de départ et en utilisant les techniques illustrées, ou encore, par mise en oeuvre d'autres techniques convenables.

On a constaté que les composés conformes à l'invention étaient efficaces pour la régulation de la croissance de toute une série de plantes indésirables, c'est-à-dire des mauvaises herbes, lorsqu'on les appliquait en une quantité efficace du point de vue herbicide, au milieu de croissance avant l'émergence des mauvaises herbes ou sur les mauvaises herbes après l'émergence de ces dernières de leur milieu de croissance. L'expression " quantité efficace du point de vue herbicide " désigne la quantité de composé ou de mélange de composés nécessaire pour nuire aux mauvaises herbes ou les endommager au point que ces mauvaises herbes soient incapables de récupérer après l'application. La quantité d'un composé particulier ou d'un mélange particulier de composés appliquée afin d'obtenir un effet herbicide satisfaisant peut varier dans de larges limites et dépend de toute une série de facteurs, par exemple la résistance d'une espèce de mauvaise herbe particulière, l'ampleur de l'infestation, les conditions climatiques, l'état du sol, la méthode d'application et analogues. De manière typique, de 0,224 à 11,2 kg de composé ou de mélange de composés par hectare peuvent être nécessaires. Bien évidemment, l'efficacité d'un composé particulier vis-à-vis d'une espèce particulière de mauvaise herbe peut être aisément déterminée par un test sur champ ou en laboratoire relativement direct, d'une manière bien connue des spécialistes de la technique.

On peut utiliser des composés conformes à l'invention tels quels ou en combinaison avec des adjuvants agronomiques acceptables, des véhicules inertes, d'autres

herbicides, ou d'autres composés couramment utilisés dans l'agriculture, par exemple des pesticides, des stabilisants des agents de sécurité, des engrais et analogues. Les composés conformes à l'invention, qu'ils soient ou non combinés à d'autres matières acceptables du point de vue agronomique, s'appliquent typiquement sous la forme de poussières, granules, de poudres mouillables, de solutions, de suspensions, d'aérosols, d'émulsions, de dispersions et analogues, ainsi que les spécialistes de la technique le savent parfaitement bien. Lorsqu'on les combine à d'autres matières agronomiquement acceptables et typiquement utilisées, la quantité du ou des composés selon l'invention, qui est présente dans la combinaison, peut varier entre de larges limites, par exemple d'environ 0,05 à environ 95 pourcent en poids de la composition. De manière typique, des compositions de ce genre contiennent d'environ 5 à environ 75 pourcent en poids du ou des composés conformes à l'invention.

On a constaté que les composés conformes à l'invention étaient efficaces pour détruire toute une série de mauvaises herbes à larges feuilles et gazonneuses, en doses d'application de 2,24 kg par hectare ou moins encore, avant ou après l'émergence des mauvaises herbes, sans endommager notablement les plantes vivrières souhaitables, telles que, par exemple, le maïs, le blé, le riz et le soya. A titre d'exemples de mauvaises herbes que l'on peut efficacement détruire par l'application des composés conformes à l'invention, on peut citer les mauvaises herbes suivantes : *Brassica kabera*, *Setaria glauca*, *Digitaria sanguinalis*, *Sesbania* spp., *Abutilon theophrasti*, *Sorghum*

halépense , *Echinochloa crusgalli*, *Datura stramonium* ,
Sida spinosa, *Ipomoea purpurea* (Roth) et analogues.

On a testé certains des composés préparés conformément aux modes opératoires décrits dans les exemples I à IX en ce qui concernait leur activité herbicide contre certaines espèces de mauvaises herbes dans des conditions de laboratoire, de lumière, de température et d'humidité réglées. On a planté des semences de mauvaises herbes choisies dans des parterres. Pour des essais de pré-émergence, on a traité les parterres par le composé choisi immédiatement après la plantation. Pour les essais de post-émergence, on a traité les parterres par le composé choisi après une période de germination de deux semaines. On a appliqué le composé aux parterres en pulvérisant une solution du composé dans un solvant à la dose d'application indiquée, on a observé l'état de croissance des mauvaises herbes et on a évalué l'effet toxique du composé périodiquement après son application. On résume ci-après sous forme de tableau, les espèces de mauvaises herbes (identifiées par leur nom latin), le composé appliqué (identifié par référence aux exemples conformément auxquels il a été préparé) aux mauvaises herbes, le taux d'application du composé (en kilos par hectare), ainsi que la forme d'application (pré- et post-émergence).

<u>Mauvaise herbe</u>	<u>Composé</u>					
	I	V	VI	VI	VII	VII
<i>Sorghum halepense</i>		X	X	X	X	X
<i>Datura stramonium</i>	X	X	X	X	X	X
<i>Brassica kaber</i>	X	X	X	X		X
<i>Echinochloa crusgalli</i>	X	X		X		
<i>Sesbania spp.</i>	X	X	X	X	X	X
<i>Abutilon theophrasti</i>	X	X	X	X	X	X
<i>Ipomoea purpurea</i> (Roth)	X	X	X		X	
<i>Setaria glauca</i>		X		X	X	X
<i>Digitaria sanguinalis</i>		X		X		X
<i>Sida spinosa</i>			X	X	X	X
<i>Xanthium pennsylvanicum</i>		X				
Taux d'application	11,2	11,2	2,24	2,24	2,24	2,24
-émergence	Pré	Pré	Post	Pré	Post	Pré

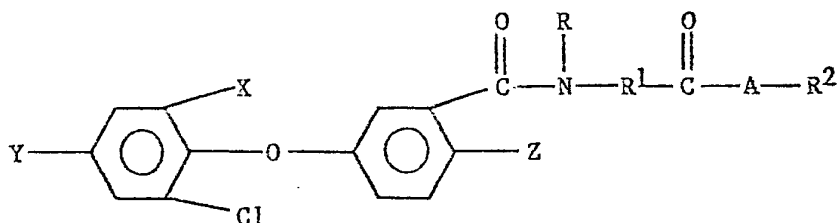
Dans chacun des tests précités, on a observé que les diverses espèces de mauvaises herbes étaient toutes soit tuées, soit endommagées au-delà de toute récupération possible dans les 20 à 24 jours suivant l'application du composé particulier.

Bien que l'on ait décrit l'invention avec force détails et en se référant à des formes de mise en oeuvre illustratives, il faut bien comprendre que l'invention ne s'y limite nullement , étant donné que l'on peut apporter aux composés et aux procédés suivant l'invention de nombreuses modifications et variantes sans pour autant sortir de son cadre et de son esprit.



REVENDICATIONS

1.- Composés représentés par la formule de structure générale suivante :



dans laquelle:

A représente un atome d'oxygène ou de soufre,

X représente un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène,

Y représente un atome d'halogène ou le radical trifluorométhyle,

Z représente un atome d'halogène, le radical nitro ou cyano,

R représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone,

R¹ représente un radical alkylidène ou alkylidène monosubstitué contenant de 1 à 3 atomes de carbone, où le substituant est un groupe alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone, et

R² représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou alcoxy contenant de 1 à 10 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle contenant de 3 à 8 atomes de carbone ou une espèce ionique agronomiquement acceptable.

2.- Composés suivant la revendication 1, caractérisés en ce que Y représente un groupe trifluorométhyle ou un atome de chlore.

3.- Composés suivant la revendication 1, caractérisés en ce que R^2 représente un groupe alkyle contenant jusqu'à 4 atomes de carbone.

4.- Composés suivant la revendication 1, caractérisés en ce que R^2 représente une espèce ionique agromiquement acceptable, choisie parmi les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux, l'ammonium et ses dérivés d'alkyl-ammonium et d'alcanol-ammonium comportant 1 à 4 atomes de carbone.

5.- Composés suivant la revendication 1, caractérisés en ce que Z représente un radical nitro ou cyano.

6.- Composés suivant la revendication 1, choisis parmi les substances qui suivent:

N-[5-(2', 4'-dichlorophénoxy)-2-nitrobenzoyl]glycinate d'éthyle ; N-[5-(2'-chloro-4'-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoyl]glycinate d'éthyle ; N-[5-(2', 4'-dichlorophénoxy)-2-nitrobenzoyl]glycine ; N-[5-(2'-dichloro-4'-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoyl]glycine ; N-[5-(2'-chloro-4'-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoyl]glycinate d'isopropyle ; N-[5-(2'-chloro-4'-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoyl]glycinate de méthyle ; N-[5-(2'-chloro-4'-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoyl]glycinate de sec-butyle ; N-[5-(2'-chloro-4'-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoyl]alaninate d'éthyle et N-[5-(2'-chloro-4'-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoyl]-3-aminopropionate d'éthyle.

7.- Compositions herbicides, caractérisées en ce qu'elles contiennent une quantité efficace du point de vue herbicide d'un composé ou d'un mélange de composés suivant l'une quelconque des revendications précédentes.

8.- Procédé pour combattre la croissance des mauvaises herbes, caractérisé en ce qu'on applique une quantité efficace du point de vue herbicide d'un composé ou d'un mélange de composés suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6 au milieu de croissance des mauvaises herbes avant ou après leur émergence du milieu en question .



R E S U M E

L'invention concerne des éthers diphényliques de la formule ci-dessous, où A représente O ou S, X représente H ou un halogène, Y représente un halogène ou un groupe trifluorométhyle, Z représente un halogène, un groupe nitro ou cyano, R représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant jusqu'à 3 atomes de carbone, R^1 représente un groupe alkylidène substitué ou non par un groupe alkyle et R^2 représente H, un groupe alkyle, alcoxy ou cycloalkyle ou un ion acceptable en agronomie. Ces composés sont des herbicides.

